

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-194684

(43)Date of publication of application : 29.07.1997

(51)Int.Cl.

C08L 61/06  
 C08L 61/06  
 C08L 61/06  
 C08K 5/54  
 C08L 7/00  
 C08L 9/00  
 C08L 9/00  
 C08L 11/00  
 //(C08L 61/06  
 C08L 9:00  
 C08L 83:06 )

(21)Application number : 08-010477

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 24.01.1996

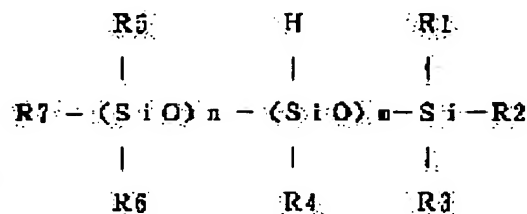
(72)Inventor : HIRATA KOUJI  
SHIBAHARA SUMIO

## (54) TOUGH PHENOL RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a tough resin composition by melt-kneading a phenolic resin, a liquid diene rubber, an organosilicone crosslinking agent, a hydrosilylation catalyst and a compatibilizer.

SOLUTION: This composition is obtained by melt-kneading 99-50 pts.wt. phenolic resin, 1-50 pts.wt. liquid diene rubber having a Brookfield viscosity of 0.001-500Pa.sec at the melting point of the phenolic resin, 0.01-10 pts.wt. organosilicone crosslinking agent represented by the formula (wherein (m) is 5-40; (n) is 1-400; and R1 to R7 are each an alkyl, an alkoxyl, an aryl or an aryloxy), 0.001-2 pts.wt. hydrosilylation catalyst and 0.2-15 pts.wt. compatibilizer.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-194684

(43) 公開日 平成9年(1997)7月29日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup>           | 識別記号                    | 庁内整理番号 | F I           | 技術表示箇所                  |
|-------------------------------------|-------------------------|--------|---------------|-------------------------|
| C 0 8 L 61/06                       | L N A<br>L M R<br>L N B |        | C 0 8 L 61/06 | L N A<br>L M R<br>L N B |
| C 0 8 K 5/54                        |                         |        | C 0 8 K 5/54  |                         |
| C 0 8 L 7/00                        | L B D                   |        | C 0 8 L 7/00  | L B D                   |
| 審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く |                         |        |               |                         |

(21) 出願番号 特願平8-10477

(22) 出願日 平成8年(1996)1月24日

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 平田 仰二

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

(72) 発明者 柴原 澄夫

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 強靱なフェノール樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 ハイドロシリル基により架橋し、相溶化剤によって粒径を制御されたジエン系液状ゴム粒子が分散した、強靱化されたフェノール樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ジエン系液状ゴムにハイドロシリル化触媒を予備混合し、官能基を持った相溶化剤、特定の構造を有する有機シリコン系架橋剤と共に、フェノール樹脂中で溶融混練し、動加橋により粒子分散させる。こうして変性されたフェノール樹脂は、強靱化され成形材料や、回路材料に用いることができる。ジエン系液状ゴムとしては、レジンが溶融する温度でブルックフィールド粘度として、0.001～500 Pa・Secである事が必要である。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フェノール樹脂(a)、ジエン系液状ゴム(b)、有機シリコン系架橋剤(c)、ハイドロシリル化触媒(d)、相溶化剤(e)を熔融混練してなる事の特徴とする強靱なフェノール樹脂組成物。

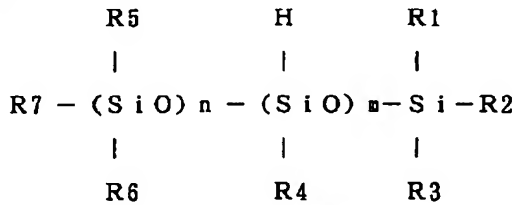
【請求項2】 フェノール樹脂(a) 99~50重量部に対し、ジエン系液状ゴム(b) 1~50重量部、有機シリコン系架橋剤(c) 0.01~10重量部、

(d) ハイドロシリル化触媒 0.001~2重量部、及び(e) 相溶化剤 0.2~15重量部を配合した請求項1記載の強靱なフェノール樹脂組成物。

【請求項3】 ジエン系液状ゴム(b)が、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロブレン、ブタジエン-イソプレン共重合体、ブタジエン-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、或いは天然ゴムから選ばれた少なくとも1種以上からなる重合体、或いはその部分水添物であって、フェノール樹脂(a)の融点におけるブルックフィールド粘度が0.001~500Pa・Secである請求項1又は2記載の強靱なフェノール樹脂組成物。

【請求項4】 有機シリコン系架橋剤(c)が、下記の構造を持ち

## 【化1】



(1) mは5以上400以下の整数

(2) nは1以上400以下の整数

(3) R1~R7は、アルキル基、アルコキシ基、アリール基またはアリールオキシ基

フェノール樹脂(a)、ジエン系液状ゴム(b)、ハイドロシリル化触媒(d)、相溶化剤(e)と熔融混練することにより動的に架橋されたゴム粒子が分散している請求項1、2又は3記載の強靱なフェノール樹脂組成物。

【請求項5】 相溶化剤(e)が水酸基、エポキシ基、N-メチロール基、アミノ基、カルボキシ基、或いは酸無水物基の中から選ばれた官能基一種を有する変性ポリブタジエン、変性ポリイソプレン、変性ポリクロロブレン、変性エチレン-α・オレフィン-非共役ジエン共重合体、変性アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、変性スチレン-ブタジエン共重合体、変性ポリオレフィン及びそれらの水素添加物の中から選ばれた少なくとも1種以上からなる請求項1、2、3又は4記載の強靱なフェノール樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は成形材料、積層板、エポキシ樹脂の硬化剤として好適に用いられる強靱化されたフェノール樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 フェノール樹脂は単独で、或いは他樹脂との組み合わせで多岐に渡った使われ方がなされてきたが、特に電気絶縁性が良好である、十分な機械強度がある、耐熱性がよい、熱膨張係数が低い、難燃性である、安価である等の利点から、電気部品あるいは機械部品に広く用いられている。その一方で熱硬化性樹脂共通の欠点でもある靱性の低さは、フェノール樹脂の最大の欠点でもあり、様々な観点より種々の検討がなされてきた。

【0003】 例えば、特開昭61-168652号公報においては芳香族ポリエステルによる特定のフェノール樹脂の耐衝撃性改良、特開昭62-209158号公報においては特定のポリエチレンテレフタレート、ポリウレタン、メチルメタクリレート系共重合体等によるフェノール樹脂の強靱化が検討されているが、これらの物は強靱化の改良が不十分であり、流動性が低下する等極めて不満足な物であった。

【0004】 又、エポキシ基、水酸基、カルボキシ基、アミノ基の官能基を有する官能性ゴムの乳化重合ラテックスをフェノール樹脂に練り込む特開昭62-59660号公報や、相溶性の良いNBR等の共役ジエン系ゴムラテックスをアニオン系界面活性剤を含有させたうえでフェノールレジンに脱水工程前にレジン中に分散させる特開平3-17149号公報も検討されているが、この方法ではフェノール樹脂の強靱化は図れるものの、強靱化に効果がでる程度までゴムを添加すると、流動性が極端に低下する為に、実用の成形性を損なうという問題や、ゴム自体の細粒化に用いられる界面活性剤が、長期の電氣的信頼性や機械的信頼性を損なうという問題を持っており、従来強靱性とその他の特性が調和する事例は見いだされていなかった。

【0005】 又、フェノール成形材料の製造において、エポキシ化ポリブタジエンとラジカル重合開始剤を成形材料の混練時に配合する特開平3-221555号公報も提案されているが、この用法には種々制約がある。例えばフェノール樹脂はラジカル捕捉の作用を持つ為、発生したラジカルが架橋に寄与できなかったり、布チップやガラス繊維等の有機・無機の充填材や離型剤といった第三成分の存在や、設備の混練条件の影響で、ラジカル開始剤が目的のポリブタジエンと十分に混練混合される前にラジカルを発生させてしまう等のトラブルがあり、実用に耐えるものではなかった。この対策としては、目的とする原料ゴムと架橋剤が、外部の影響を受けないで済む様な製造方法の工夫がされていたり、或いは、目的とする不飽和二重結合での架橋が反応性に富んでいて、混練下でも十分に完結する程強い選択性を持つといった事が必要である。この要件を満たす様な製品設計に基づ

(3)

3

き、レジン段階でゴム粒子の架橋状態や分散状態を確定させておき、その後のプロセスで特性変動を起こさないような強靱なレジン、未だ実用のレベルになく、その開発が強く望まれていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来技術では得られていない成形材料、積層板用あるいはエポキシ樹脂の硬化剤等の用途に有用な強靱なフェノール樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】即ち本発明は、フェノール樹脂(a)、ジエン系液状ゴム(b)(以下、液状ゴム(b)と略す)、有機シリコーン系架橋剤(c)(以下、架橋剤(c)と略す)、ハイドロシリル化触媒

(d)、相溶化剤(e)を配合し、熔融混練することによりゴム部分が動的に架橋されフェノール樹脂中に分散した事の特徴とする強靱なフェノール樹脂組成物に関するものである。本発明者らは、フェノール樹脂(a)の融点におけるブルックフィールド粘度0.001~500Pa・Secである液状ゴム(b)、架橋剤(c)、ハイドロシリル化触媒(d)、相溶化剤(e)の5成分を混練すると、液状ゴムのみを選択的に架橋させ、かつ官能基を持つ相溶化剤も同様に不飽和二重結合を持っている為に、ゴム粒子との間で架橋を受け、その結果フェノール樹脂との優れた親和性を持った、架橋ゴム粒子が分散した変性フェノール樹脂を得る事ができ、これを用いると他の特性に影響を及ぼす事なく、強靱な特性を示す成形材料、積層板さらにエポキシ樹脂の硬化剤などが得られることを見だし本発明を完成するに至った。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の原料として用いられるフェノール樹脂(a)は、特に限定するものでなく市販されているものであり、例えばフェノール類とホルマリンとを、フェノール類とホルムアルデヒドのモル比が、0.5~1.0となるような配合比率で反応釜に仕込み、更にシュウ酸、塩酸、硫酸、トルエンスルホン酸等の触媒を加えた後加熱し、適当な時間還流反応を行った後、分離した水を除去するため真空脱水あるいは静置脱水し、更に残っている水と未反応のフェノール類を除去する方法により得ることができるノボラック型フェノール樹脂があげられる。またレゾール型フェノール樹脂についても、動加硫時の熱履歴を詳細に制御する事で、同じように用いる事ができる。これらの樹脂あるいは、複数の原料成分を用いることにより得られる共縮合フェノール樹脂は、単独あるいは二種以上組み合わせて用いられる。

【0009】本発明の原料として用いられる液状ゴム(b)は、一般に市販されているものでありポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、ブタジエン-イソプレン共重合体、ブタジエン-スチレン共重合

4

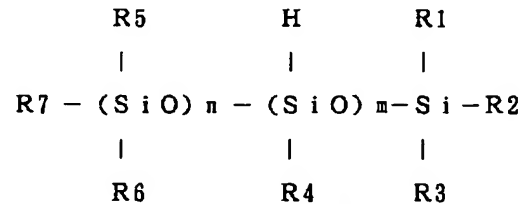
体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、或いは天然ゴムから選ばれた少なくとも1種以上からなる重合体、又はその部分水添物であり、フェノール樹脂の融点で、ブルックフィールド粘度0.001~500Pa・Secを示す、1種のみでもまたは2種以上のブレンド物であっても良い。液状ゴムのブルックフィールド粘度は、動加硫の混練初期にゴム粒子を分散させる際に重要な因子で、熔融し流動しているフェノール樹脂中で500Pa・Secを越える場合は事実上液滴化されないことより、最適な分散状態が得られない。一方、粘度が0.001Pa・Secを下回る場合は、架橋によって高分子量化する事が困難で、強靱化に効果を見ない。

【0010】本発明ではゴムの架橋法としてハイドロシリル基のゴム成分中の不飽和二重結合基への選択的な付加反応を利用している為、架橋剤側では付加に充分な反応性の高いSiH基を持つ事が重要である。具体的な化合物例としては、環状ポリシロキサン類、線状ポリシロキサン類、四面体シロキサン類の構造を持つ化合物が代表的であり、また、該化合物から誘導された化合物及びまたはポリマーを用いても良いが、特に次に示す様な構造である有機シリコーン系架橋剤が、ベースレジンとの混練時の分散性、混和性に於いて優れており、高い架橋効率を示した。

【0011】即ち、架橋剤1分子で、ジエン系ゴム分子間の架橋を行うためにはSiH基を有するユニットmが5~400で構成されることが必要で、mが4以下の場合架橋点の数が少なくなるので、架橋効率の低下の為強靱化への寄与が認められず、400を越える場合には、架橋剤自身の粘度が高くなりすぎ流動性が悪化する。又、架橋効率を維持したまま、架橋点間距離を大きくして柔軟なゴムとしての効果を必要とする場合は、ハイドロシリル基を他のアルキル基やアルコキシ基、アリール基又はアリールオキシ基で置換した非反応性シリルユニットを含有した構造のものを用いると効果がある。

【0012】

【化2】



(1) mは5以上400以下の整数

(2) nは1以上400以下の整数

(3) R1~R7は、アルキル基、アルコキシ基、アリール基またはアリールオキシ基

【0013】本発明の原料として用いられるハイドロシリル化触媒(d)は、ハイドロシリル化反応を促進する触媒全般を指す。触媒の例としては、貴金属系触媒または過酸化物が挙げられるが、より有効な触媒としては、

(4)

5

遷移金属系が好適であり、例えばイソプロパノール溶液の状態でSPEIER触媒として知られる塩化白金酸・6水和物等の白金系触媒、エタノール溶液の状態でWILKINSON触媒として知られるトリフェニルフォスフィンクロロロジウム等のロジウム系触媒や、パラジウム系触媒、ルテニウム系触媒、イリジウム系触媒、オスミウム系触媒の中から選択する事ができる。又、レニウム系触媒も有効である。

【0014】本発明の原料として用いられる相溶化剤

(d)は、水酸基、エポキシ基、N-メチロール基、アミノ基、カルボキシル基、又は、酸無水物基を有し、これらの官能基はフェノール樹脂に対する親和性或いは、反応性を持つ。一方、相溶化剤の長鎖側はゴムに対して親和性を持ち、かつ不飽和二重結合を持っている為、一部は粒子内のゴム分子と架橋している。結果として、ゴムとフェノール樹脂との界面張力は低下し、ゴムの分散粒径が小さくなると共に、フェノール樹脂と架橋ゴム粒子両成分間に存在する相溶化剤は安定した界面相を構成する事となり、10 $\mu$ m以下、好ましくは1 $\mu$ m以下の粒子径で、凝集状態にない安定した架橋ゴムの分散を得る事ができる。

【0015】架橋ゴムは衝撃や応力に対しては、衝撃吸収や応力緩和の効果を持っている。更に、このような効果を持った架橋ゴム粒子と、フェノール樹脂との界面では相溶化剤がフェノール樹脂と化学結合や分子的親和状態にあるので、この界面相自体が衝撃吸収や応力緩和の機能を示す事ができる。このようにして架橋ゴム粒子及び、架橋ゴム粒子と樹脂間の界面相の働きで、衝撃吸収や応力緩和の機能が向上したフェノール樹脂組成物は、優れた強靱性を発揮する事ができる。

【0016】本発明のフェノール樹脂組成物は、フェノール樹脂(a)、液状ゴム(b)、架橋剤(c)、ハイドロシリル化触媒(d)、相溶化剤(e)からなる原料を配合し、加圧ニーダー、二軸混練機等で熔融混合する事により、ゴム部分が動的に架橋されたことを特徴とする。好適な配合範囲としては、フェノール樹脂(a)と液状ゴム(b)は99:1~50:50重量部、好ましくは90:10~60:40重量部、更に好ましくは85:15~65:35重量部の範囲で使用される。

【0017】液状ゴムの配合割合が1重量部を下回ると、曲げ強度、耐衝撃性などの特性の改善効果が不十分となる傾向があり、50重量部を上回ると、流動性が低下する傾向がある。架橋剤(c)は0.01~10重量部、ハイドロシリル化触媒(d)は0.001~2重量部の範囲で液状ゴムの架橋に必要な量を配合する。架橋剤の配合割合が0.01重量部を下回ると架橋効果が不十分となり、為に曲げ強度、耐衝撃性などの特性改善効

6

果が不十分となる傾向にある。一方、10重量部を越え、過剰に架橋された構造の剛直化が脆化を招いて、期待する様なゴムの効果が得られなくなってくる。

【0018】相溶化剤は、ゴム1~50重量部に対し0.2~15重量部の範囲で配合する事が好ましい。相溶化剤の配合割合が0.2重量部を下回ると架橋ゴム粒子の粒子径が増大したり、粒子の凝集を招いたりする。一方、15重量部を越えると、架橋ゴムの界面以外の場所に相溶化剤自体の凝集体ができて、組成物の不均一性を招いたりし、いずれの場合もフェノール樹脂組成物の強靱性を損なう。ここで架橋度は、変性フェノール樹脂1gを沸騰キシレンを用いてソックスレー抽出器で10時間リフラックスし、残留物を保留粒子径1 $\mu$ mの濾紙を用いて濾過し、(濾紙上に残留した不溶物乾燥重量)/(変性フェノール樹脂1g中に含まれる不飽和二重結合基含有ゴム成分の重量+架橋剤の重量)の比を100倍することにより求めることができる。この値が50%、好ましくは70%以上になるように加硫することが好ましい。

【0019】フェノール樹脂に対し、フェノール樹脂の融点でブルックフィールド粘度0.001~500Pa $\cdot$ Secである液状ゴムを、特定の構造を持つ有機シリコン系架橋剤、ハイドロシリル化触媒及び、相溶化剤と共に配合し、二軸混練機などの混練機で熔融混練することにより、動的に架橋されたゴム粒子が分散しているフェノール樹脂組成物を得る事ができ、このフェノール樹脂組成物を、成形材料や、積層板、エポキシ樹脂の硬化剤に用いると、強靱な特性が得られた。以下、実施例により本発明を説明するが、これは単なる例示であり、本発明はこれに限定されるものではない。

【0020】

【実施例】

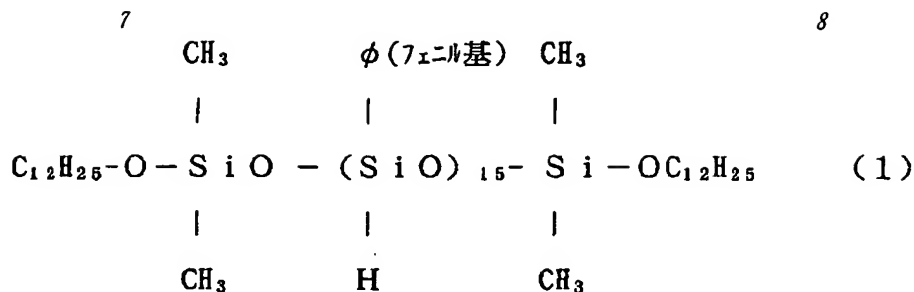
《実施例1》

液状NBR:N-280(日本合成ゴム(株)製[90℃でのブルックフィールド粘度0.035Pa $\cdot$ Sec])40重量部に、ハイドロシリル化触媒として、塩化白金酸(H<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)0.05重量部を配合し、ノボラック型フェノール樹脂(住友デュレズ(株)製スミライトレジンR PR-51470 軟化点90℃)60重量部、及び相溶化剤としてエポキシ化SEBS:タフテックZ-514(旭化成)2重量部を熔融させ、(株)特殊加工機製ホモディスパーで攪拌しながら、架橋剤として、下記の化学式(1)に示す様な有機シリコン系架橋剤(日本ユニカー(株)製)

【0021】

【化3】

(5)



【0022】0.5重量部を逐次添加しながら、140～150℃になるような条件で熔融撹拌し、フラスコ内で動加硫して、変性フェノール樹脂を得た。このようにして得られた変性フェノール樹脂組成物を沸騰キシレンを用いたソックスレー抽出器でリフラックスして求めた架橋度は84%であった。また、この樹脂組成物をエピコート828を用いて包埋し電子顕微鏡により観察した架橋粒子の平均径は2.2μmであった。

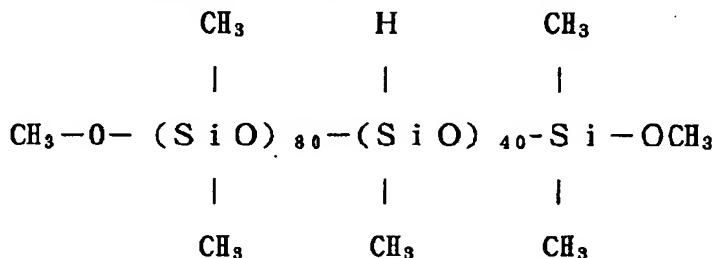
【0023】《実施例2》

液状NBR：NIPOL1312（日本ゼオン（株）製  
[90℃でのブルックフィールド粘度0.026Pa·Sec]  
c））100重量部に、5%パラジウムアルミナ粉末5重量部を触媒として水素付加を行い、水添率70%の部\*

\*分水添液状NBRを作製した。この部分水添液状NBRの90℃でのブルックフィールド粘度は430Pa·Secであった。ついでこの部分水添液状NBR45重量部に、ハイドロシリル化触媒として、塩化白金酸（H<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O）0.05重量部を配合し、相溶化剤としてエポキシ化SEBS：タフテックZ-514（旭化成）2重量部、ノボラック型フェノール樹脂（住友デュレズ（株）製スミライトレジンR PR-51470 軟化点90℃）55重量部を十分ドライブレンドした後、架橋剤として、下記に示す様な有機シリコン系架橋剤（日本ユニカー（株）製）

【0024】

【化4】



【0025】5.0重量部を添加配合しながら、二軸混練機で吐出物温度が130～160℃になるように熔融押出し混練し、動的に加硫して変性フェノール樹脂を得た。このようにして得られた変性フェノール樹脂組成物を沸騰キシレンを用いたソックスレー抽出器でリフラックスして求めた架橋度は86%であった。また、この樹脂組成物をエピコート828を用いて包埋し電子顕微鏡により観察した架橋粒子の平均径は3.3μmであった。

【0026】《実施例3》

液状ポリイソブレン：LIR-50（クラレ（株）製  
[85℃でのブルックフィールド粘度0.10Pa·Sec]  
c））15重量部にハイドロシリル化触媒として、塩化白金酸（H<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O）0.05重量部を十分ドライブレンドした後、相溶化剤としてエポキシ化SEBS：ESBS AT015（ダイセル化学製）2重量部、ノボラック型フェノール樹脂（住友デュレズ（株）製スミライトレジンR PR-51714 軟化点85℃）85重量部を十分ドライブレンドした後、架橋剤として、先の化学式（1）に示す有機シリコン系架橋剤（日本ユニカー（株）製）2.0重量部を逐次添加しながら、加圧

ニーダーにより混練樹脂温度が150℃以上になるような条件で熔融混練し、動加硫した変性フェノール樹脂を得た。このようにして得られた変性フェノール樹脂組成物を沸騰キシレンを用いたソックスレー抽出器でリフラックスして求めた架橋度は82%であった。また、この樹脂組成物をエピコート828を用いて包埋し電子顕微鏡により観察した架橋粒子の平均径は1.8μmであった。

【0029】《実施例4》

液状ポリブタジエン：B-3000（日本石油化学（株）製 [90℃でのブルックフィールド粘度0.045Pa·Sec]）20重量部に、ハイドロシリル化触媒として塩化白金酸（H<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O）0.05重量部を配合し、相溶化剤としてエポキシ変性スチレン-エチレン・ブチレン-スチレンブロック共重合体（旭化成（株）製タフテックR Z-514）3重量部、ノボラック型フェノール樹脂（住友デュレズ（株）製スミライトレジンR PR-51470 融点90℃）80重量部と十分ドライブレンドした後、架橋剤として、先の化学式

（1）に示す有機シリコン系架橋剤（日本ユニカー（株）製）0.5重量部を逐次添加しながら、二軸混練

(6)

9

機を用いて、吐出樹脂温度が130～150℃になるような条件で熔融混練し、押出し動加硫して、変性フェノール樹脂Aを得た。このようにして得られた変性フェノール樹脂A 40重量部、硬化剤としてヘキサミン7重量部、及び、補強材としてガラス繊維53重量部を配合し、ロール混練することにより成形材料を得た。その後175℃、3分間という条件で成形を行い、成形性を評価すると共に得られた試験片について曲げ強度、シャルピー衝撃強さの評価を行った。その評価結果を表1に示す。

【0032】《実施例5》

液状ポリイソブチレン：テトラックス（日本石油化学（株）製、[90℃でのブルックフィールド粘度100 Pa·Sec]）20重量部、に対しハイドロシリル化触媒としてトリフェニルフォスフィンクロロロジウム0.05重量部を加え、相溶化剤として、レゼダ GP-500（東亜合成（株）製：エポキシ変性ポリスチレン）2重量部、ノボラック型フェノール樹脂（住友デュレズ（株）製スミライトレジンR PR-51470）80重量部を配合し、架橋剤として、先の化学式（1）示す有機シリコーン系架橋剤（日本ユニカー（株）製）0.5重量部を液体注入添加しながら、二軸混練機を用いて、吐出樹脂温度が130～150℃になるような条件で熔融混練し、動的に加硫して変性フェノール樹脂Bを得た。このようにして得られた変性フェノール樹脂B 40重量部、硬化剤としてヘキサミン7重量部及び補強材としてガラス繊維53重量部を配合し、ロール混練することにより成形材料を得た。その後175℃、3分間という条件で成形を行い、成形性を評価すると共に得られた試験片について曲げ強度、シャルピー衝撃強さの評価を行った。その評価結果を表1に示す。

【0035】《実施例6》

水添ポリイソブレン：クラブレンLIR290（クラレ（株）製、[90℃でのブルックフィールド粘度42 Pa·Sec]）20重量部に、ハイドロシリル化触媒として、塩化白金酸（ $H_2PtCl_2 \cdot 6H_2O$ ）0.05重量部を、十分ドライブレンドした後、相溶化剤として、ボンドファースト2C（住友化学（株）製：エチレン-GMAコポリマー）2重量部を配合し、ノボラック型フェノール樹脂（住友デュレズ（株）製スミライトレジンR PR-51470 融点90℃）80重量部と十分ドライブレンドした後、架橋剤として、先の化学式（1）に示す有機シリコーン系架橋剤（日本ユニカー（株）製）を逐時添加しながら、加圧ニーダーにより混練樹脂温度が130～150℃になるような条件で熔融混練し、動加硫した変性フェノール樹脂Cを得た。このようにして得られた

10

変性フェノール樹脂C 40重量部、硬化剤としてヘキサミン7重量部及び補強材としてガラス繊維53重量部を配合し、ロール混練することにより成形材料を得た。その後175℃、3分間という条件で成形を行い、成形性を評価すると共に得られた試験片について曲げ強度、シャルピー衝撃強さの評価を行った。その評価結果を表1に示す。

【0038】《比較例1》ノボラック型フェノール樹脂（住友デュレズ（株）製スミライトレジンR PR-51470）40重量部、硬化剤としてヘキサミン7重量部及び補強材としてガラス繊維53重量部を配合し、実施例4と同様にしてロール混練し、成形後その特性評価を行った。その評価結果を表1に示す。

【0039】《比較例2》

ポリイソブレン：クラブレンLIR50（クラレ（株）製、[90℃でのブルックフィールド粘度1 Pa·Sec]）20重量部、に対しハイドロシリル化触媒としてトリフェニルフォスフィンクロロロジウム0.05重量部を加え、ノボラック型フェノール樹脂（住友デュレズ（株）製スミライトレジンR PR-51470）80重量部を配合して、架橋剤として、先の化学式（1）に示す有機シリコーン系架橋剤（日本ユニカー（株）製）0.5重量部を逐次添加しながら、二軸混練機を用いて、吐出樹脂温度が130～150℃になるような条件で熔融混練し、動的に加硫して変性フェノール樹脂Dを得た。この変性フェノール樹脂40重量部に対し、ヘキサミン7重量部、及び補強材としてガラス繊維53重量部を配合し、実施例4と同様にしてロール混練し、成形後その特性評価を行った。その評価結果を表1に示す。

【0042】《比較例3》

ノボラック型フェノール樹脂（住友デュレズ（株）製スミライトレジンR PR-51470 融点90℃）80重量部とカルボキシル基変性ポリブタジエン：NIS SO PB C-1000（日本曹達（株）製[90℃でのブルックフィールド粘度0.60 Pa·Sec]）20重量部を十分ブレンドした後、二軸混練機を用いて樹脂組成物とし、これをベレタイズ化して変性フェノール樹脂Eを得た。このようにして得られた変性フェノール樹脂E 40重量部、硬化剤としてヘキサミン7重量部及び補強材としてガラス繊維53重量部を配合し、実施例4と同様にしてロール混練し、成形後その特性評価を行った。その評価結果を表1に示す。

【0043】

【表1】

(7)

11

12

|        |                                      |      | 実 施 例 |      |      | 比 較 例 |      |    |
|--------|--------------------------------------|------|-------|------|------|-------|------|----|
|        |                                      |      | 4     | 5    | 6    | 1     | 2    | 3  |
| 配      | 変性フェノール樹脂 A                          | 40   |       |      |      |       |      |    |
|        | 変性フェノール樹脂 B                          |      | 40    |      |      |       |      |    |
|        | 変性フェノール樹脂 C                          |      |       | 40   |      |       |      |    |
|        | ノボラック型フェノール樹脂                        |      |       |      | 40   |       |      |    |
|        | 変性フェノール樹脂 D                          |      |       |      |      | 40    |      |    |
|        | 変性フェノール樹脂 E                          |      |       |      |      |       |      | 40 |
|        | ヘキサミン                                | 7    | 7     | 7    | 7    | 7     | 7    | 7  |
| 合      | ガラス繊維                                | 53   | 53    | 53   | 53   | 53    | 53   |    |
| 物<br>性 | 成形性 *1                               | ○    | ○     | ○    | ○    | △     | ×    |    |
|        | 曲げ強度 (MPa) *2                        | 230  | 260   | 250  | 170  | 185   | 220  |    |
|        | シャルピー衝撃強度 *3<br>(J/cm <sup>2</sup> ) | 0.85 | 0.75  | 0.90 | 0.22 | 0.19  | 0.50 |    |

【0044】\*1 成形性：成形後の試験片の表面の状態及び成形材料の試験片金型への充填状態を目視で観察し評価した。

○：試験片外観：良好。 金型への充填状態：良好  
△：試験片外観：やや凹凸。 金型への充填状態：ギリギリ

×：試験片外観：凹凸。 金型への充填状態：未充填発生

\*2 曲げ強度：JIS K6911に準じて測定した。

\*3 シャルピー衝撃強度：JIS K6911に準じて測定した。

【0045】

【発明の効果】表1から明らかなように、本発明のフェノール樹脂組成物を成形材料、積層板硬化剤として用いると強靱な特性を有する成型物が得られる。

30

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 6

C08L 9/00

11/00

//(C08L 61/06

9:00

83:06)

識別記号

LBM

LBN

LBE

庁内整理番号

FI

C08L 9/00

11/00

技術表示箇所

LBM

LBN

LBE